



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 199 62 814 A 1

⑮ Int. Cl.⁷:
C 08 F 4/642
C 08 F 10/00

DE 199 62 814 A 1

⑯ Aktenzeichen: 199 62 814.9
⑯ Anmeldetag: 23. 12. 1999
⑯ Offenlegungstag: 28. 6. 2001

⑯ Anmelder:
Targor GmbH, 55116 Mainz, DE

⑯ Erfinder:
Kratzer, Roland, Dr., 65830 Kriftel, DE; Fritze,
Cornelia, Dr., 60529 Frankfurt, DE; Schottek, Jörg,
Dr., 60486 Frankfurt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑯ Neues Katalysatorsystem und dessen Verwendung
⑯ Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Katalysator-
system, enthaltend mindestens ein Metallocen, minde-
stens ein Cokatalysator, mindestens ein Trägermaterial
und gegebenenfalls weitere Organometallverbindungen.
Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisati-
on von Olefinen eingesetzt werden, wobei auf die Ver-
wendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan
(MAO), das üblicherweise in hohem Überschuß einge-
setzt werden muß, als Cokatalysator verzichtet werden
kann und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und
gute Polymermorphologie erzielt wird.

DE 199 62 814 A 1

DE 199 62 814 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen, mindestens ein Cokatalysator, mindestens ein Trägermaterial und gegebenenfalls weitere Organometallverbindungen.

5 Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden, wobei auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO), das üblicherweise in hohem Überschuß eingesetzt werden muß, als Cokatalysator verzichtet werden kann und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymermorphologie erzielt wird. Darüber hinaus wird die Verwendung von Einsatzstoffen vermieden, die potentiell toxisch sein könnten.

10 Eine industrielle Nutzung von Metallocen-Katalysatoren fordert eine Heterogenisierung des Katalysatorsystems, um eine entsprechende Morphologie des resultierenden Polymers zu gewährleisten. Dabei erweist es sich als vorteilhaft, Komponenten des Katalysatorsystems kovalent an den Träger zu binden, um so das "Ausbluten" der Wirkkomponente vom Träger und damit die Verschlechterung der Polymermorphologie zu vermeiden.

15 Eine Reihe von Patenten (siehe z. B. WO-96/23005, DE-A 198 04 970, DE-A 197 44 102, DE-A 197 57 540) beschreibt Katalysatorsysteme in welchen der Cokatalysator, eine Elementorganische Verbindung, unter Ausbildung eines Ammoniumsalzes kovalent an das Trägermaterial gebunden wird. Nachteil dieser Systeme: sie arbeiten bevorzugt mit tertiären Anilinen als organischen Basen, Verbindungen die aufgrund ihres möglicherweise toxischen bzw. gentoxischen Potentials besondere Schutzmaßnahmen in der Katalysatorherstellung erfordern.

20 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Katalysatorsystem basierend auf der kovalenten Trägerung eines Cokatalysators zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile des Stands der Technik vermeidet. Basierend auf einer speziellen Klasse von toxikologisch unbedenklichen Lewis-Basen ließ sich ein Katalysatorsystem entwickeln, das in unerwarteter Weise hohe Polymerisationsaktivitäten und eine gute Polymermorphologie ermöglicht.

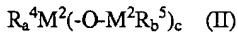
Das erfundungsgemäße Katalysatorsystem enthält

- 25 a) mindestens ein Metallocen,
b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,

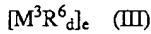


worin

30 M^1 für ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,
 R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀-Alkyl-, C₁-C₂₀-Halogenalkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₆-C₄₀-Halogenaryl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₇-C₄₀-Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R₁, R₂ und R₃ über C₂-C₂₀-Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können, wobei mindestens ein Rest R₁, R₂ oder R₃ kein Wasserstoffatom oder keine lineare Alkylkette darstellt und wobei die Verbindungen Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Diisopropylamin, Dicyclohexylamin, Methyldiphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-Dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Tri(p-tolyl)phosphin, Diphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin, Tri(dimethylphenyl)phosphin, Trimethylphosphite, 1,9-N,N,N,N-tetramethyl-1,8-naphthalenediamine, Chinolin, Decyldi(methyl)amin, Dodecyldi(methyl)amin, Tetradecyldi(methyl)amin, Hexadecyldi(methyl)amin, Octadecyldi(methyl)amin, Eicosyldi(methyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Methyldi(tetradecyl)amin, Ethyldi(hexadecyl)amin, Methyldi(octadecyl)amin, Methyldi(eicosyl)amin, Decyldi(n-butyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Dodecyldi(decyl)amin, Octadecyldi(decyl)amin, N,N-Didodecylanilin, N-methyl-N-dodecylanilin, N,N-di(octadecyl)(2,4,6-trimethylaniliniumamin, Cyclohexyldi(dodecyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Di(i-propyl)amin, Dicyclohexylamin ausgenommen sind,
c) mindestens einen Träger,
d) mindestens eine Elementorganische Verbindung, die aus Einheiten der Formel II



50 worin R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R⁴ kann eine -OSiR₃-Gruppe sein, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R⁵ haben,
M² gleich oder verschieden ist und für ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht und
a, b und c jeweils für eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht und a + b + c ungleich 0 ist, aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist,
60 sowie gegebenenfalls
e) eine Organometallverbindung der Formel III



65 worin

M^3 ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist,
R⁶ gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C₁-C₂₀-Alkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₇-C₄₀-Aryl-alkyl oder C₇-C₄₀-Alkyl-aryl-Gruppe bedeutet,

DE 199 62 814 A 1

d eine ganze Zahl von 1 bis 3 und
e ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

Bevorzugt sind Lewis-Basen der Formel (I), worin R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀-Alkyl-, C₁-C₂₀-Halogenalkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₆-C₄₀-Halogenaryl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₇-C₄₀-Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R¹, R² und R³ über C₂-C₂₀-Kohlenstofffeinheiten miteinander verbunden sein können und wobei mindestens ein Rest R¹, R² oder R³ für einen Rest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen der aromatischen Gruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe P, O, S, N enthalten kann, steht, bevorzugt steht mindestens ein Rest R¹, R² oder R³ für eine Alkyl-Aryl-Gruppe, insbesondere für eine benzylische Gruppe.

Beispiele für Lewis-Basen der Formel (I) sind

N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Diethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylisopropylamin, N,N-Diethylbenzylamin, N,N-Dimethyl-p-toluidinamin, N,N-Diethyl-p-toluidinamin N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Diethylisopropylamin, N,N-Diisopropylmethylamin, N,N-Diisopropylethylamin, N,N-Dimethylcyclopentylamin, N,N-Dimethylcycloheptenylamin, N,N-Dimethylcyclooctylamin, N,N-Dimethylnonanoylamin, N,N-Diethylcyclopentylamin, N,N-Diethylcycloheptenylamin, N,N-Diethylcyclooctylamin, N,N-Diethylnonanoylamin N-Benzyldimethylamin, N-Benzylidethylamin, N-Benzylbutylamin, N-Benzyl tert.-butylamin, N'-Benzyl-N,N-dimethylethylendiamin, N-Benzylethylendiamin, N-Benzylisopropylamin, N-Benzylmethylamin, N-Benzylethylamin, N-Benzyl-1-phenylethylamin, N-Benzyl-2-phenylethylamin, oder N-Benzylpiperazin

N,N-Dimethylisopropylamin, N,N-Dimethyl-2-butylamin, N,N-Dimethyl-isobutylamin, N,N-Dimethyl-2-pentylamin, N,N-Dimethyl-3-pentylamin, N,N-Dimethyl-2-methylbutylamin, N,N-Dimethyl-3-methylbutylamin, N,N-Dimethylcyclopentylamin, N,N-Dimethyl-2-hexylamin, N,N-Dimethyl-3-hexylamin, N,N-Dimethyl-2-methylpentylamin, N,N-Dimethyl-3-methylpentylamin, N,N-Dimethyl-4-methylpentylamin, N,N-Dimethyl-2-ethylbutylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethyl-2-heptylamin, N,N-Dimethyl-3-heptylamin, N,N-Dimethyl-4-heptylamin, N,N-Dimethyl-2-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-3-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-4-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-5-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-2-ethylpentylamin, N,N-Dimethyl-3-ethylpentylamin, N,N-Dimethyl-2-propylbutylamin, N,N-Dimethyl-cycloheptylamin, N,N-Dimethyl-methylcyclohexylamin, N,N-Dimethyl-benzylamin, N,N-Dimethyl-2-octylamin, N,N-Dimethyl-3-octylamin

N,N-Dimethyl-4-octylamin, N,N-Dimethyl-2-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-3-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-4-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-5-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-6-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-2-ethylhexylamin, N,N-Dimethyl-3-ethylhexylamin, N,N-Dimethyl-4-ethylhexylamin, N,N-Dimethyl-2-propylpentylamin, N,N-Dimethyl-cyclooctylamin, N,N-Dimethyl-dimethylcyclohexylamin, N,N-Diethylisopropylamin, N,N-Diethyl-2-butylamin, N,N-Diethylisobutylamin, N,N-Diethyl-2-pentylamin, N,N-Diethyl-3-pentylamin, N,N-Diethyl-2-methylbutylamin, N,N-Diethyl-3-methylbutylamin, N,N-Diethylcyclopentylamin, N,N-Diethyl-2-hexylamin, N,N-Diethyl-3-hexylamin, N,N-Diethyl-2-methylpentylamin, N,N-Diethyl-3-methylpentylamin, N,N-Diethyl-4-methylpentylamin, N,N-Diethyl-5-methylhexylamin, N,N-Diethyl-2-ethylpentylamin, N,N-Diethyl-3-ethylpentylamin, N,N-Diethyl-2-methylbutylamin, N,N-Diethyl-3-ethylbutylamin, N,N-Diethyl-2-ethylhexylamin, N,N-Diethyl-3-ethylhexylamin, N,N-Diethyl-2-propylpentylamin, N,N-Diethyl-cycloheptylamin, N,N-Diethyl-methylcyclohexylamin, N,N-Diethylbenzylamin, N,N-Diethyl-2-octylamin, N,N-Diethyl-3-octylamin, N,N-Diethyl-4-octylamin, N,N-Diethyl-2-methylheptylamin, N,N-Diethyl-3-methylheptylamin, N,N-Diethyl-4-methylheptylamin, N,N-Diethyl-5-methylheptylamin, N,N-Diethyl-6-methylheptylamin, N,N-Diethyl-2-ethylhexylamin, N,N-Diethyl-3-ethylhexylamin, N,N-Diethyl-4-ethylhexylamin, N,N-Diethyl-2-propylpentylamin, N,N-Diethyl-cyclooctylamin, N,N-Diethyl-dimethylcyclohexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-isopropylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-butylamin, N-Methyl-N-Ethyl-isobutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-pentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-pentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-methylbutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-methylbutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-cyclopentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-hexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-hexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-methylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-methylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-methylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-ethylbutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-ethylbutylamin, N,Methyl-N-Ethyl-2-heptylamin, N,Methyl-N-Ethyl-3-heptylamin, N,Methyl-N-Ethyl-4-heptylamin, N,Methyl-N-Ethyl-5-heptylamin, N,Methyl-N-Ethyl-6-heptylamin, N,Methyl-N-Ethyl-2-ethylhexylamin, N,Methyl-N-Ethyl-3-ethylhexylamin, N,Methyl-N-Ethyl-4-ethylhexylamin, N,Methyl-N-Ethyl-2-propylpentylamin, N,Methyl-N-Ethyl-cyclooctylamin, N,Methyl-N-Ethyl-dimethylcyclohexylamin, N,Methyl-diisopropylamin, N-Methyl-bis(2-butyl)amin, N-Methyl-bis(isobutyl)amin, N-Methyl-bis(2-pentyl)amin, N-Methyl-bis(3-pentyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylbutyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylbutyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylpentyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylpentyl)amin, N-Methyl-bis(4-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(5-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(2-ethylpentyl)amin, N-Methyl-bis(3-ethylpentyl)amin, N-Methyl-bis(2-propylbutyl)amin, N-Methyl-bis(cycloheptyl)amin, N-Methyl-bis(methylcyclohexyl)amin

N-Methyl-N-Ethyl-4-heptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-methylhexylamin N-Methyl-N-Ethyl-3-methylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-methylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-5-methylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-ethylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-ethylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-propylbutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-cycloheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-methylcyclohexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-octylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-octylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-octylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-methylheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-methylheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-methylheptylamin, N,Methyl-N-Ethyl-5-methylheptylamin, N,Methyl-N-Ethyl-6-methylheptylamin, N,Methyl-N-Ethyl-2-ethylhexylamin, N,Methyl-N-Ethyl-3-ethylhexylamin, N,Methyl-N-Ethyl-4-ethylhexylamin, N,Methyl-N-Ethyl-2-propylpentylamin, N,Methyl-N-Ethyl-cyclooctylamin, N,Methyl-N-Ethyl-dimethylcyclohexylamin, N,Methyl-diisopropylamin, N-Methyl-bis(2-butyl)amin, N-Methyl-bis(isobutyl)amin, N-Methyl-bis(2-pentyl)amin, N-Methyl-bis(3-pentyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylbutyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylbutyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylpentyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylpentyl)amin, N-Methyl-bis(4-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(5-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(2-ethylpentyl)amin, N-Methyl-bis(3-ethylpentyl)amin, N-Methyl-bis(2-propylbutyl)amin, N-Methyl-bis(cycloheptyl)amin, N-Methyl-bis(methylcyclohexyl)amin

N-Methyl-dibenzylamin, N-Methyl-bis(2-octyl)amin, N-Methyl-bis(3-octyl)amin N-Methyl-bis(4-octyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(4-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(5-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(6-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(2-ethylhexyl)amin

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 199 62 814 A 1

yl)amin, N-Methyl-bis(3-ethylhexyl)amin, N-Methyl-bis(4-ethylhexyl)amin, N-Methyl-bis(2-propylpentyl)amin, N-Methyl-bis(cyclooctyl)amin, N-Methyl-bis(dimethylcyclohexyl)amin, N-Ethyl-bis(isopropylamin, N-Ethyl-bis(2-butyl)amin, N-Ethyl-bis(isobutyl)amin, N-Ethyl-bis(2-pentyl)amin, N-Ethyl-bis(3-pentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylbutyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylbutyl)amin, N-Ethyl-bis(cyclopentylamin, N-Ethyl-bis(2-hexyl)amin, N-Ethyl-bis(3-hexyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylbutyl)amin, N-Ethyl-bis(2-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(3-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(4-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(5-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(3-ethylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-propylbutyl)amin, N-Ethyl-bis(cycloheptyl)amin, N-Ethyl-bis(methylcyclohexyl)amin, N-Ethyl-di(benzyl)amin, N-Ethyl-bis(2-octyl)amin, N-Ethyl-bis(3-octyl)amin, N-Ethyl-bis(4-octyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(6-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(3-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(4-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(2-propylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(cyclooctyl)amin, N-Ethyl-bis(dimethylcyclohexyl)amin.

Besonders bevorzugte Basen sind zum Beispiel Benzylamin, N-Benzyldimethylamin, N-Benzyldiethylamin, N-Benzylbutylamin, N-Benzyl tert.-butylamin, N'-Benzyl-N,N-dimethylethylendiamin, N-Benzylethylenediamin, N-Benzylisopropylamin, N-Benzylmethylamin, N-Benzylethylamin, N-Benzyl-1-phenylethylamin, N-Benzyl-2-phenylethylamin, oder N-Benzylpiperazin.

Der Träger ist ein poröser anorganischer oder organischer Feststoff. Bevorzugt enthält der Träger mindestens ein anorganisches Oxid, wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Alumosilicate, Zeolithe, MgO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, ThO₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, MgCl₂, Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, BaSO₄, KNO₃, Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, Na₂O, K₂O, Li₂O, oder Mischoxide, insbesondere Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid und/oder Mg/Al-Mischoxid. Der Träger kann auch mindestens ein Polymer enthalten, z. B. ein Homo- oder Copolymer, ein vernetztes Polymer oder Polymerblends. Beispiele für Polymere sind Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal oder Polyvinylalkohol.

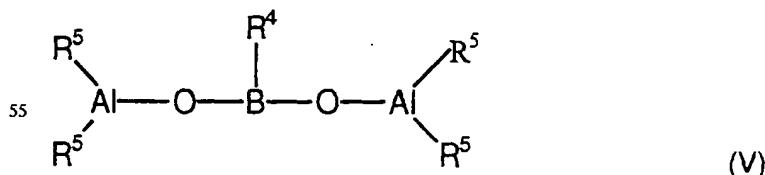
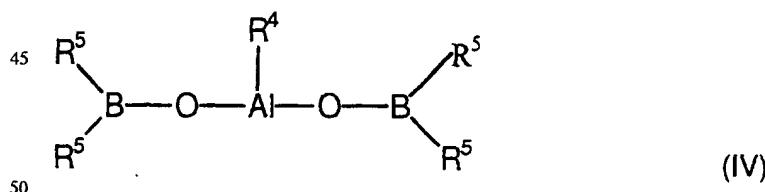
Der Träger weist eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, bevorzugt von 150 bis 500 m²/g auf. Die mittlere Partikelgröße des Trägers beträgt 1 bis 500 µm, bevorzugt 5 bis 350 µm, besonders bevorzugt 10 bis 200 µm.

Bevorzugt ist der Träger porös mit einem Porenvolumen des Trägers von 0,5 bis 4,0 ml/g, bevorzugt 1,0 bis 3,5 ml/g. Ein poröser Träger weist einen gewissen Anteil an Hohlräumen (Porenvolumen) auf. Die Form der Poren ist meist unregelmäßig, häufig sphärisch ausgebildet. Die Poren können durch kleine Porenöffnungen miteinander verbunden sein. Der Poredurchmesser beträgt vorzugsweise etwa 2 bis 50 nm. Die Partikelform des porösen Trägers ist abhängig von der Nachbehandlung und kann irregulär oder sphärisch sein. Die Teilchengröße des Trägers kann z. B. durch kryogene Mahlung und/oder Siebung beliebig eingestellt werden.

Das erfundungsgemäße Katalysatorsystem enthält als cokatalytisch wirkende chemische Verbindung eine Elementorganische Verbindung, die Einheiten der Formel (II) enthält. Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (II), bei denen M² für Bor oder Aluminium steht.

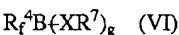
Die Einheiten der Formel (II) enthaltende Verbindung kann als Monomer oder als lineares, cyclisches oder käfigartiges Oligomer vorliegen. Es können auch zwei oder mehr chemische Verbindungen, welche Einheiten der Formel (II) enthalten durch Lewis-Säure-Base Wechselwirkungen oder Kondensationsreaktionen untereinander Dimere, Trimere oder höhere Assoziate bilden.

Bevorzugte cokatalytisch wirkende Elementorganische Verbindungen gemäß d) entsprechen den Formeln (IV) und (V),

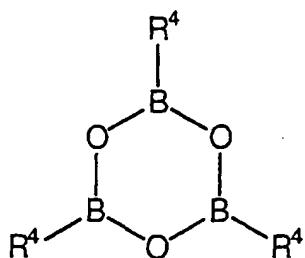


worin R⁴ und R⁵ die gleiche Bedeutung wie unter Formel (II) haben.

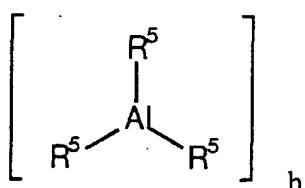
Als bevorzugte cokatalytisch wirkende Elementorganische Verbindungen sind darüber hinaus allgemein Verbindungen anzusehen, die durch die Umsetzung mindestens einer Verbindung der Formel (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) mit mindestens einer Verbindung der Formel (IX) entstehen.



(VIII)



(IX)



worin R⁷ ein Wasserstoffatom oder eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl sein kann und worin R⁴ und R⁵ die gleiche Bedeutung wie unter Formel (II) haben.

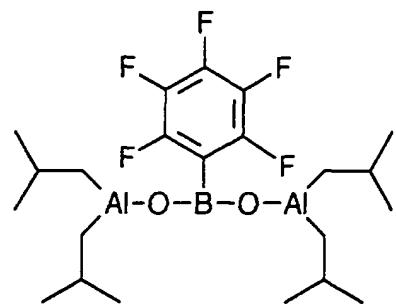
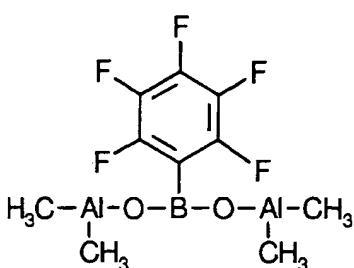
X ist gleich ein Element der VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl ist,

f eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist

g eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, wobei z + y ungleich 0 sind,

h eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

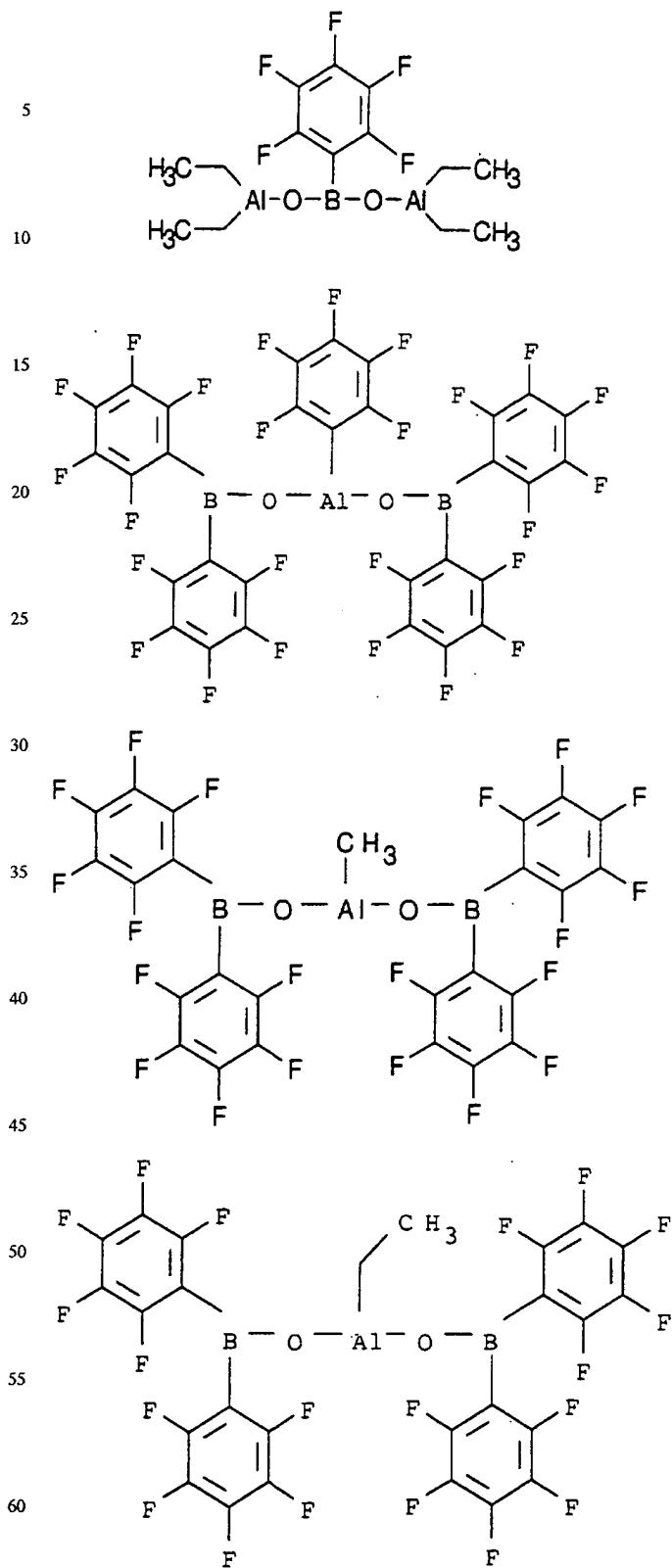
Beispiele für die cokatalytisch wirkenden Verbindungen der Formeln (IV) und (V) sind

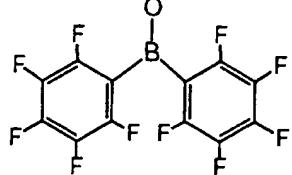
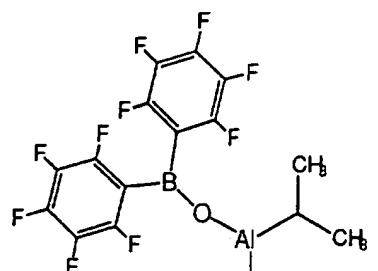


60

65

65



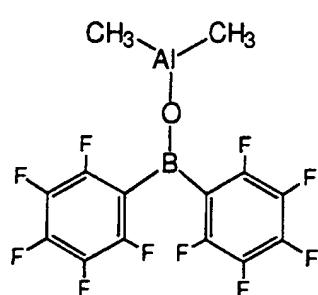


5

10

15

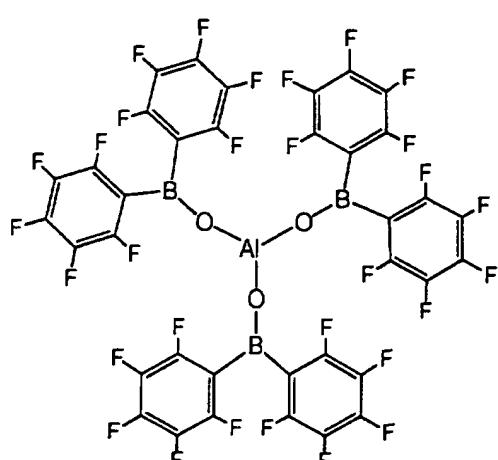
20



25

30

35



40

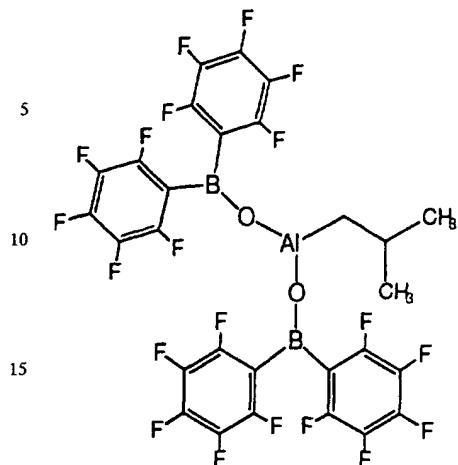
45

50

55

60

65

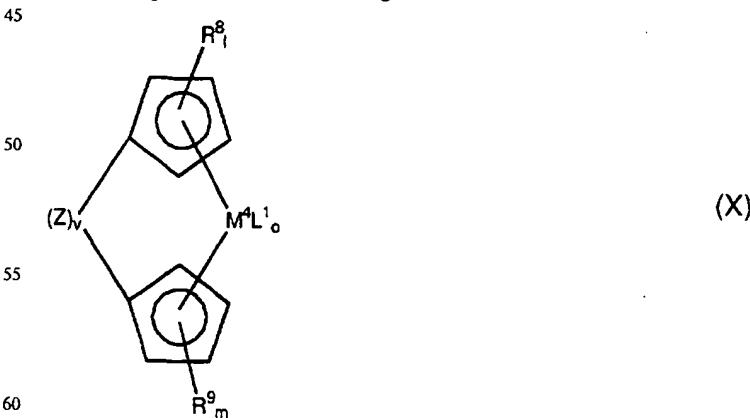


Bei den Organometallverbindungen der Formel (III) handelt es sich vorzugsweise um neutrale Lewissäuren worin M^4 für Lithium, Magnesium und/oder Aluminium, insbesondere Aluminium, steht. Beispiele für die bevorzugten Organometall-Verbindungen der Formel (III) sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-isopropylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Trisoprenaluminium, Dimethylaluminiummonochlorid, Diethyl-aluminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Methylaluminiumsesqui-chlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminium-hydrid, Diisopropylaluminiumhydrid, Dimethylaluminium(trimethylsiloxid), Dimethylaluminium(triethylsiloxid), Phenylalan, Pentafuorphenylalan und o-Tolyalan.

Die im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem enthaltenen Metallocenverbindungen können z. B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie beispielsweise in EP-A-0,129,368, EP-A-0,561,479, EP-A-0,545,304 und EP-A-0,576,970 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe die beispielsweise in EP-A-0,416,815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie beispielsweise in EP-A-0,632,063 beschrieben, p-Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie beispielsweise in EP-A-0,659,758 beschrieben oder π -Ligand substituierte Tetrahydrondine wie beispielsweise in EP-A-0,661,300 beschrieben.

Außerdem können Organometallverbindungen eingesetzt werden in denen der komplexierende Ligand kein Cyclopentadienyl-Liganden enthält. Beispiele hierfür sind Diamin-Komplexe der III. und IV. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wie sie z. B. bei D. H. McConville, et al. Macromolecules, 1996, 29, 5241 und D. H. McConville, et al. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 10008 beschrieben werden. Außerdem können Diimin-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z. B. Ni^{2+} oder Pd^{2+} Komplexe), wie sie bei Brookhart et al. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6424 und, Brookhart et al. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267 beschrieben werden, eingesetzt werden. Ferner lassen sich 2,6-bis(imino)pyridyl-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z. B. Co^{2+} oder Fe^{2+} Komplexe), wie sie bei Brookhart et al. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049 und Gibson et al. Chem. Commun. 1998, 849 beschrieben werden, einsetzen. Weiterhin können Metallocenverbindungen eingesetzt werden, deren komplexierender Ligand Heterocyclen enthält. Beispiele hierfür sind in WO 98/22486 beschrieben.

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder verbrückte Verbindungen der Formel (X),



worin

M^4 ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf, R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR_3 sind, worin R gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl sind, oder R^7 sind eine C₁-C₃₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₅-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₄-C₂₄-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-

DE 199 62 814 A 1

C_{30} -Arylalkyl, C_5 - C_{30} -Heteroarylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, C_5 - C_{30} -Alkylheteroaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Alkylaryl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R^9 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^9 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein kohlenstoffhaltiges oder ein kohlenstoff- und heteroatomhaltiges C_4 - C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

5

R^9 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR_3 sind, worin R gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{14} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_8 - C_{40} -Arylalkenyl sind, oder R^9 sind eine C_1 - C_{30} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{25} -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{24} -Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Alkylaryl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R^9 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^9 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein kohlenstoffhaltiges oder ein kohlenstoff- und heteroatomhaltiges C_4 - C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

10

1 gleich 5 für $v = 0$, und 1 gleich 4 für $v = 1$ ist,

15

m gleich 5 für $v = 0$, und m gleich 4 für $v = 1$ ist,

L^1 gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -Kohlenwasserstoffgruppe wie C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl, ein Halogenatom, oder OR^{12} , SR^{12} , $OSiR^{12}{}_3$, $SiR^{11}{}_3$, $PR^{11}{}_2$ oder $NR^{11}{}_2$ bedeuten, worin R^{11} ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} Alkoxygruppe eine halogenierte C_1 - C_{10} Alkylgruppe, eine C_6 - C_{20} Arylgruppe, C_7 - C_{20} Alkyl-arylgruppe C_7 - C_{20} Aryl-alkylgruppe oder eine halogenierte C_6 - C_{20} Arylgruppe sind, oder L^1 sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluor-methansulfonyl-, Nonafuorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,

20

o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,

Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

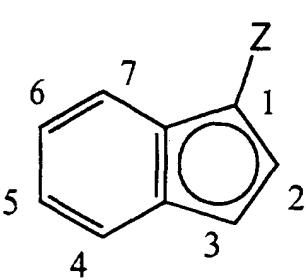
25

Beispiele für Z sind Gruppen $MR^{10}R^{11}$, worin M Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden eine C_1 - C_{20} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{14} -Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_2)_4Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, o- C_6H_4 oder 2,2'-(C_6H_4)₂. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R^8 und/oder R^9 ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

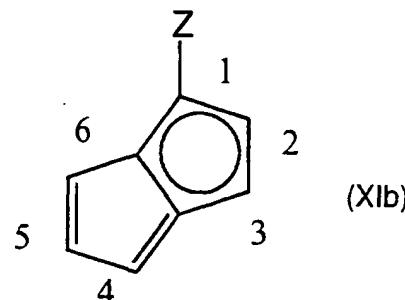
30

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (X), insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenyrling, einen Schwefel, Stickstoff- oder Sauerstoff enthaltenden Indenyl-analogen Heterocyclus oder einen Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff enthalten den Pentalen-analogen Heterocyclus darstellen.

35



(XIa)



(XIb)

40

45

Die genannten Ringe sind bevorzugt substituiert, insbesondere [gemäß der Nomenklatur in den Formeln (XIa) und (XIb)] in 2-, 4-, 2,4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C_1 - C_{20} -kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten der genannten Ringe zusammen ein Ringsystem bilden können.

50

Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (X) können als reine racemische bzw pseudo-racemische oder reine meso bzw. pseudo-meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen bzw pseudo-racemischen Verbindung und einer meso bzw. pseudo-meso Verbindung verwendet werden. Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

55

- Dimethylsilylidiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilylidiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilylidiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilylidiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilylidiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilylidiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilylidiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilylidiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilylidiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilylidiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilylidiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilylidiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilylidiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilylidiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

60

65

DE 199 62 814 A 1

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 5 Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 10 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 15 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 20 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 25 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium
 [4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium
 30 [4-(η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium
 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium
 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorohafnium
 [4-(η^5 -3=tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
 35 4-(η^5 -3=Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
 4-(η^5 -3=Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
 4-(η^5 -3=Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
 4-(η^5 -3=tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium
 40 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyldichlorotitan
 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl dichlorotitan-dichlorotitan
 (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyldichlorotitan
 (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl dichlorotitan
 (Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyldichlorotitan
 45 Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3- η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3- η^5 9H-fluoren-9-yliden]butan]-zirkonium
 50 Tetrachloro-[2-[bis(η^5 -2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-(η^5 -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)hexan]-zirkonium
 Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]-zirkonium
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 55 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 60 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 65 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

DE 199 62 814 A 1

DE 199 62 814 A 1

Ethylenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Ethylenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl
Ethylenbis(2-n-propyl-4--phenyl)-indenyl)titandimethyl
Ethylenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)
5 Ethylenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid)
Ethylenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanbis(dimethylamid)
Methylethylenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methylethylenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid

- Beispiele sind des weiteren die Metallocene der obenstehenden Liste, die anstelle der Reste "dichlorid" die nachstehenden Reste aufweisen:
- 10 monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat)
 - monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-phenolat)
 - monochloro-mono-(3,5-di-tert.-butyl-phenolat)
 - monochloro-mono-(2,6-di-sec.-butyl-phenolat)
 - 15 monochloro-mono-(2,4-di-methylphenolat)
 - monochloro-mono-(2,3-di-methylphenolat)
 - monochloro-mono-(2,5-di-methylphenolat)
 - monochloro-mono-(2,6-di-methylphenolat)
 - monochloro-mono-(3,4-di-methylphenolat)
 - 20 monochloro-mono-(3,5-di-methylphenolat)
 - monochloro-monophenolat
 - monochloro-mono-(2-methylphenolat)
 - monochloro-mono-(3-methylphenolat)
 - monochloro-mono-(4-methylphenolat)
 - 25 monochloro-mono-(2-ethylphenolat)
 - monochloro-mono-(3-ethylphenolat)
 - monochloro-mono-(4-ethylphenolat)
 - monochloro-mono-(2-sec.-butylphenolat)
 - monochloro-mono-(2-tert.-butylphenolat)
 - 30 monochloro-mono-(3-tert.-butylphenolat)
 - monochloro-mono-(4-sec.-butylphenolat)
 - monochloro-mono-(4-tert.-butylphenolat)
 - monochloro-mono-(2-isopropyl-5-methylphenolat)
 - monochloro-mono-(4-isopropyl-3-methylphenolat)
 - 35 monochloro-mono-(5-isopropyl-2-methylphenolat)
 - monochloro-mono-(5-isopropyl-3-methylphenolat)
 - monochloro-mono-(2,4-bis-(2-methyl-2-butyl)-phenolat)
 - monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenolat)
 - monochloro-mono-(4-nonylphenolat)
 - 40 monochloro-mono-(1-naphtholat)
 - monochloro-mono-(2-naphtholat)
 - monochloro-mono-(2-phenylphenolat)
 - monochloro-mono-(tert. butoxid)
 - monochloro-mono-(N-methylanilid)
 - 45 monochloro-mono-(2-tert.-butylanilid)
 - monochloro-mono-(tert.-butylamid)
 - monochloro-mono-(di-iso.-propylamid)
 - monochloro-mono-methyl
 - monochloro-mono-benzyl
 - 50 monochloro-mono-neopentyl

hat.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem ist erhältlich durch Umsetzung mindestens einer Lewis-Base der Formel (I) und mindestens einer Elementorganischen Verbindung, die aus Einheiten der Formel (II) aufgebaut ist, mit einem Träger. Anschließend erfolgt die Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension aus einem oder mehreren Metallocenverbindungen der Formel (X) und optional einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (III).

Die Aktivierung des Katalysatorsystems kann dadurch wahlweise vor dem Einschleusen in den Reaktor vorgenommen werden oder aber erst im Reaktor durchgeführt werden. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen beschrieben. Die Zugabe einer weiteren chemischen Verbindung, die als Additiv vor der Polymerisation zudosiert wird, kann zusätzlich von Vorteil sein.

60 Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird das Trägermaterial in einem organischen Lösemittel suspendiert. Geeignete Lösemittel sind aromatische oder aliphatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie o-Dichlorbenzol. Der Träger kann zuvor mit einer Verbindung der Formel (III) vorbehandelt werden. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) zu dieser Suspension gegeben, wobei die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 48 Stunden liegen kann, bevorzugt ist eine Reaktionszeit zwischen 10 Minuten und 2 Stunden. Die Reaktionslösung kann isoliert und anschließend resuspendiert werden oder aber auch direkt mit mindestens einer co-katalytisch wirkenden Organoboraluminimverbindung, die aus Einheiten gemäß der Formel (II) aufgebaut ist, umgesetzt werden. Die Reaktionszeit liegt dabei zwischen 1 Minute und 48 Stunden, wobei eine Reaktionszeit von zwischen 10 Mi-

DE 199 62 814 A 1

nuten und 2 Stunden bevorzugt ist. Bevorzugt ist die Menge von 1 bis 4 Äquivalenten einer Lewis-Base der Formel (I) mit einem Äquivalent einer cokatalytisch wirksamen Verbindung die gemäß der Formel (II) aufgebaut ist. Besonders bevorzugt ist die Menge von einem Äquivalent einer Lewis-Base der Formel (I) mit einem Äquivalent einer cokatalytisch wirksamen Verbindung die gemäß der Formel (II) aufgebaut ist. Das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung ist eine metallocenumbildende Verbindung, die kovalent an das Trägermaterial fixiert ist. Es wird nachfolgend als modifiziertes Trägermaterial bezeichnet. Die Reaktionslösung wird anschließend filtriert und mit einem der oben genannten Lösemittel gewaschen. Danach wird das modifizierte Trägermaterial im Hochvakuum getrocknet. Das modifizierte Trägermaterial kann nach dem Trocknen wieder resuspendiert werden und mit einer Verbindung der Formel (III) nachbehandelt werden. Die Verbindung der Formel (III) kann aber auch vor der Filtration und Trocknung des modifizierten Trägermaterials zugegeben werden.

Das Aufbringen einer oder mehrerer Metallocenverbindungen vorzugsweise der Formel (X) und einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (III) auf das modifizierte Trägermaterial geht vorzugsweise so vorstatten, daß eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (X) in einem oben beschriebenen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird und anschließend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (III), die vorzugsweise ebenfalls gelöst bzw. suspendiert ist, umgesetzt werden. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (X) und einer Organometallverbindung der (III) beträgt 100 : 1 bis 10^{-4} : 1. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis 1 : 1 bis 10^{-2} : 1. Das modifizierte Trägermaterial kann entweder direkt im Polymerisationsreaktor oder in einem Reaktionskolben in einem oben genannten Lösemittel vorgelegt werden. Anschließend erfolgt die Zugabe der Mischung aus einer Metallocenverbindung der Formel (X) und einer Organometallverbindung der Formel (III). Optional kann aber auch eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (X) ohne vorherige Zugabe einer Organometallverbindung der Formel (III) zu dem modifizierten Trägermaterial gegeben werden.

Die Menge an modifizierten Träger zu einer Metallocenverbindung der Formel (X) beträgt vorzugsweise 10g : 1 µmol bis 10^{-2} g : 1 µmol. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (X) zu der geträerten cokatalytisch wirkenden Elementorganische Verbindung, bestehend aus Einheiten der Formel (II), beträgt 100 : 1 bis 10^{-4} : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 10^{-2} : 1.

Das geträerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden. Der Vorteil dieser Aktivierungsmethode liegt darin, daß es die Option bietet das polymerisationsaktive Katalysatorsystem erst im Reaktor entstehen zu lassen. Darauf wird verhindert, daß beim Einschleusen des luftempfindlichen Katalysators zum Teil Zersetzung eintritt.

Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers in Gegenwart des erfundungsgemäßen Katalysatorsystems beschrieben. Die Polymerisation kann eine Homo- oder eine Copolymerisation sein, Bevorzugt werden Olefine der Formel $R^{\alpha}-CH=CH-R^{\beta}$ polymerisiert, worin R^{α} und R^{β} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder R^{α} und R^{β} mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Styrol, cyclische Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetracyclododecen, Ethylidennorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Biscyclopentadien oder Methacrylsäremethylester.

Insbesondere werden Propylen oder Ethylen homopolymerisiert, Ethylen mit einem oder mehreren C₃-C₂₀-1-Olefinen, insbesondere Propylen, und/oder einem oder mehreren C₄-C₂₀-Diene, insbesondere 1,3-Butadien, copolymerisiert oder Norbornen und Ethylen copolymerisiert.

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von -60 bis 300°C, besonders bevorzugt 30 bis 250°C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, in Lösung, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium durchgeführt werden.

Das geträerte Katalysatorsystem kann entweder direkt im Polymerisationssystem gebildet werden oder es kann als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

Mit Hilfe des erfundungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetallverbindungen, z. B. Metallocene enthalten und/oder zwei oder mehr verschiedene cokatalytisch wirksame Elementorganische Verbindungen.

Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatoren ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Trisobutylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

Dabei wird die erfundungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt 10^{-3} bis 10^{-8} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm³ Lösemittel bzw. pro dm³ Reaktorvolumen angewendet.

Geeignete Lösemittel zur Darstellung sowohl der erfundungsgemäßen geträerten chemischen Verbindung als auch des erfundungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylenechlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise o-Dichlorbenzol.

DE 199 62 814 A 1

Vor Zugabe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems bzw. vor Aktivierung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems im Polymerisationssystem kann zusätzlich eine Alkylalumiuniumverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 200 bis 0,001 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 10 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt, dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M¹-Verhältnis klein gewählt werden.

Weiterhin kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Additiv wie ein Antistatikum verwendet werden z. B. zur Verbesserung der Kornmorphologie des Olefinpolymers. Generell können alle Antistatika, die für die Polymerisation geeignet sind, verwendet werden. Beispiele hierfür sind Salzgemische aus Calciumsalzen der Medialansäure und Chromsalze der N-Stearylantranilsäure, die in DE-A-3,543,360 beschrieben werden. Weitere geeignete Antistatika sind z. B. Isopropanol, C₁₂-bis C₂₂-Fettsäureseifen von Alkali- oder Erdalkalimetallen, Salze von Sulfonsäureestern, Ester von Polyethylenglyolen mit Fettsäuren, Polyoxyethylenalkylether usw. Eine Übersicht über Antistatika wird in EP-A-0,107,127 angegeben.

Außerdem kann als Antistatikum eine Mischung aus einem Metallsalz der Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt werden, wie in EP-A-0,636,636 beschrieben.

Kommerziell erhältliche Produkte wie Stadis® 450 der Fa. DuPont, eine Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamin, einem Copolymer aus Dec-1-en und SO₂ sowie Dec-1-en oder ASA®-3 der Fa. Shell und Atmer 163 der Fa. ICI können ebenfalls verwendet werden.

Vorzugsweise wird das Antistatikum als Lösung eingesetzt, im bevorzugten Fall von Isopropanol, Stadis® 450 und Atmer 163 werden bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% dieser Lösung, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten Trägerkatalysators (Träger mit kovalent fixierter metalloceniumbildende Verbindung und eine oder mehrere Metallocenverbindungen z. B. der Formel (X) eingesetzt. Die benötigten Mengen an Antistatikum können jedoch, je nach Art des eingesetzten Antistatikums, in weiten Bereichen schwanken.

Die eigentliche Polymerisation wird vorzugsweise in flüssigen Monomer (bulk) oder in der Gasphase durchgeführt. Das Antistatikum kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt zur Polymerisation zudosiert werden. Zum Beispiel ist eine bevorzugte Verfahrensweise die, daß das geträgerte Katalysatorsystem in einem organischen Lösemittel, bevorzugt Alkane wie Heptan oder Isododekan, resuspendiert wird. Anschließend wird es unter Rühren in den Polymerisationsautoklav zugegeben. Danach wird das Antistatikum zudosiert. Die Polymerisation wird bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C durchgeführt. Eine weitere bevorzugte Verfahrensweise ist, daß das Antistatikum vor Zugabe des geträgerten Katalysatorsystems in den Polymerisationsautoklav zudosiert wird. Anschließend wird das resuspendierte geträgerte Katalysatorsystem unter Rühren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C zudosiert. Die Polymerisationszeit kann im Bereich von 0,1 bis 24 Stunden. Bevorzugt ist eine Polymerisationszeit im Bereich von 0,1 bis 5 Stunden.

Bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren treten keine Reaktorbelaäge auf, es bilden sich keine Agglomerate und die Produktivität des eingesetzten Katalysatorsystems ist hoch. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere zeichnen sich durch eine enge Molekulargewichtsverteilung und gute Kornmorphologie aus.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung
Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schienk-Technik). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündigiges Sieden über geeignete Trockenmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert.

Beispiel 1

45 Synthese von Bis(dimethylalumoxo)pentafluorphenylboran

10 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 20 mmol) werden in 40 ml Toluol vorgelegt. Bei -10°C werden zu dieser Lösung 2,1 g Pentafluorboronsäure (10 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei -10°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur (RT). Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0,1 M bezogen auf Bor) von Bis(dimethylalumoxo)pentafluorphenylboran in Toluol.

Beispiel 2

55 Synthese von Di[bis(pentafluorphenyl)bороxy]methylalan

5 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45 ml Toluol vorgelegt. Bei -10°C werden zu dieser Lösung 6,92 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 0,5 Stunden bei -10°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Di[bis(pentafluorphenyl)bороxy]methylalan in Toluol.

Beispiel 3

65 Umsetzung von Tris(pentafluorphenyl)boran und Bis(pentafluorphenyl)borinsäure mit Trimethylaluminium

5 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 40 ml Toluol vorgelegt. Bei -10°C wird zu dieser Lösung eine Mischung aus 6,92 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20 mmol) und 5,12 g Tris(pentafluorphenyl)boran

DE 199 62 814 A 1

(10 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 0,5 h Stunden bei -10°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe toluolische Lösung.

Beispiel 4

5

Trägerung von Bis(dimethylalumoxy)pentafluorphenylboran

2 g SiO₂ (PQ MS3030, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,6 ml N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben. Es wird auf 0°C gekühlt und über einen Tropftrichter 50 ml der im Beispiel 1 hergestellten Lösung zugetropft. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 3,03 g eines weissen Trägermaterials.

10

Beispiel 5

15

Trägerung von Di[bis(pentafluorphenyl)bороxy]methylalan

2 g SiO₂ (PQ MS3030, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,48 ml N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben. Es wird auf 0°C gekühlt und über einen Tropftrichter 40 ml der im Beispiel 2 hergestellten Lösung zugetropft. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 4,01 g eines weissen Trägermaterials.

20

Beispiel 6

25

Trägerung der Reaktionsmischung aus Beispiel 3

2 g SiO₂ (PQ MS3030, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,48 ml N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben. Es wird auf 0°C gekühlt und über einen Tropftrichter 40 ml der im Beispiel 3 hergestellten Lösung zugetropft. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 4,5 g eines weissen Trägermaterials.

30

Beispiel 7

35

Herstellung des Katalysatorsystems 1

Zu 5,8 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdimethyl (10 µmol) in 3 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0,5 g des im Beispiel 4 hergestellten Trägers gegeben. Die Suspension wird kurz gerührt und anschließend werden 0,01 ml Trimethylaluminium (TMA) (2M in Toluol, 20 :mol) zugegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein orange farbendes, freifließendes Pulver.

40

Beispiel 8

45

Herstellung des Katalysatorsystems 2

Zu 7 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid (10 µmol) in 5 ml Toluol werden 40 Minuten mit 0,02 ml TMA (2M in Toluol, 40 :mol) gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 0,44 g des im Beispiel 5 hergestellten Trägers gegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein orange farbendes, freifließendes Pulver.

50

Beispiel 9

55

Herstellung des Katalysatorsystems 3

Zu 3,3 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenylindenyl)zirkonium-dimethyl (5 µmol) in 3 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0,2 g des im Beispiel 6 hergestellten Trägers gegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein orange farbendes, freifließendes Pulver.

60

Beispiel 10

65

Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 1

Ein trockener 21-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen gefüllt. Dazu werden 3 ml Triisobutylaluminium (TIBA) (20%ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt.

DE 199 62 814 A 1

Anschließend wird das im Beispiel 7 hergestellte Katalysatorsystem 1 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 160 g Polypropylen-Pulver (PP). Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 28 kg PP/g Metallocen × h.

Beispiel 11

Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 2

10 Ein trockener 2 l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20%ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 8 hergestellte Katalysatorsystem 2 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 255 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 36 kg PP/g Metallocen × h.

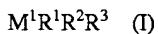
Beispiel 12

Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 3

20 Ein trockener 2 l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20%ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 9 hergestellte Katalysatorsystem 2 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 145 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 44 kg PP/g Metallocen × h.

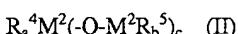
Patentansprüche

1. Katalysatorsystem enthaltend
 - a) mindestens ein Metallocen,
 - b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,



worin

40 M^1 für ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,
R1, R2 und R3 gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀-Alkyl-, C₁-C₂₀-Halogenalkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₆-C₄₀-Halogenaryl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₇-C₄₀-Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R1, R2 und R3 über C₂-C₂₀-Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können, wobei mindestens ein Rest R1, R2 oder R3 kein Wasserstoffatom oder keine lineare Alkylkette darstellt und wobei die Verbindungen Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Diisopropylamin, Dicyclohexylamin, Methyldiphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-Dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Trip-tolylphosphin, Diphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin, Tri(dimethylphenyl)phosphin, Trimethylphosphite, 1,9-N,N,N,N-tetramethyl-1,8-naphthalenediamine, Chinolin, Decyldi(methyl)amin, Dodecyldi(methyl)amin, Tetradecyldi(methyl)amin, Hexadecyldi(methyl)amin, Octadecyldi(methyl)amin, Eicosyldi(methyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Methyldi(tetradecyl)amin, Ethyldi(hexadecyl)amin, Methyldi(octadecyl)amin, Methyldi(eicosyl)amin, Decyldi(n-butyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Dodecyldi(decyl)amin, Octadecyldi(decyl)amin, N, N-Didodecylanilin, N-methyl-N-dodecylanilin, N,N-di(octadecyl)(2,4,6-trimethylaniliniumamin, Cyclohexyldi(dodecyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Di(i-propyl)amin, Dicyclohexylamin ausgenommen sind,
c) mindestens einen Träger,
d) mindestens eine Elementorganische Verbindung, die aus Einheiten der Formel II



worin

45 R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R^4 kann eine -OSiR₃-Gruppe sein, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R^5 haben,
55 M^2 gleich oder verschieden ist und für ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente

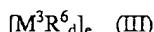
DE 199 62 814 A 1

steht und

a, b und c jeweils für eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht und a + b + c ungleich 0 ist, aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist.

2. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Bestandteil e) eine Organometallverbindung der Formel III

5



worin

M³ ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist,
R⁶ gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C₁-C₂₀-Alkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₇-C₄₀-Aryl-alkyl oder C₇-C₄₀-Alkyl-aryl-Gruppe bedeutet,

10

d eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

15

e ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist,

enthält.

3. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Lewis-Basis der Formel (I), worin R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀-Alkyl-, C₁-C₂₀-Halogenalkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₆-C₄₀-Halogenaryl-, C₇-C₄₀-Alkyaryl- oder C₇-C₄₀-Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R¹, R² und R³ über C₂-C₂₀-Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können und wobei mindestens ein Rest R¹, R² oder R³ für einen Rest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen der aromatischen Gruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe P, O, S, N enthalten kann, steht, bevorzugt steht mindestens ein Rest R¹, R² oder R³ für eine Alkyl-Aryl-Gruppe, insbesondere für eine benzylische Gruppe, eingesetzt wird.

20

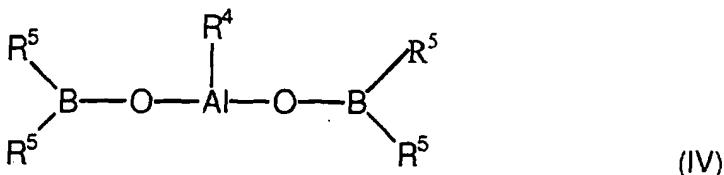
4. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger ein poröser anorganischer oder organischer Feststoff eingesetzt wird.

25

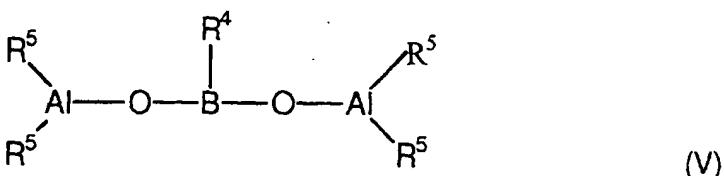
5. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Elementorganische Verbindung der Formel (II) bei der M² für Bor oder Aluminium steht eingesetzt wird.

6. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Elementorganische Verbindung der Formel (IV) und/oder (V)

30



35

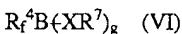


40

worin
R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkyaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R⁴ kann eine -OSiR₃-Gruppe sein, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R⁵ haben.

50

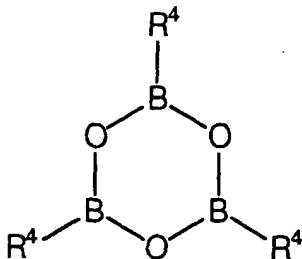
7. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Elementorganische Verbindung die das Umsetzungsprodukt der Umsetzung mindestens einer Verbindung der Formel (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) mit mindestens einer Verbindung der Formel (IX)



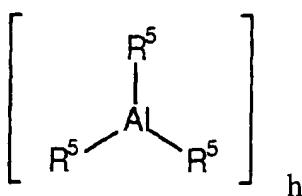
55



60



65



(IX)

- 10 worin
 R⁷ ein Wasserstoffatom oder eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkyaryl sein kann,
 R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkyaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R⁴
 15 kann eine -OSiR₃-Gruppe sein, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R⁵ haben,
 X ist gleich ein Element der VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl ist,
 f eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist
 20 g eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, wobei z + y ungleich 0 sind,
 h eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,
 eingesetzt wird.
 25 8. Verwendung des Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Polyolefinen, insbesondere von Homo- oder Copolymeren des Polypropylens.
 9. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 erfolgt.

30

35

40

45

50

55

60

65